

**JP63149396**

Publication Title:

**PRE-TREATMENT OF ANODIC OXIDATION OF VALVE METAL**

Abstract:

Abstract of JP63149396

**PURPOSE:**To uniformize and freshen coloring which arises from anodic oxidation coatings by subjecting the valve metal to a pre-treatment by a mixed soln. of nitric acid with hydrofluoric acid at a specific concn. or in addition to this, further subjecting said valve metal to a pre-treatment by a dilute sulfuric acid and dilute hydrofluoric acid. **CONSTITUTION:**The valve metal having coarse crystal grains is subjected to the pre-treatment by the aq. mixed soln. of nitric acid and hydrofluoric acid contg. 1-10wt% hydrofluoric acid and 2-20wt% nitric acid; or before subjecting to said pre-treatment, the valve metal is treated successively by the dilute sulfuric acid and dilute hydrofluoric acid to preferentially subject grain boundaries to etching. The valve metal such as Ti, Ta and Zr (alloy) subjected to the above-mentioned treatments is then subjected to an anodic oxidation. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-149396

⑪ Int. Cl.

C 25 D 11/26  
C 23 G 1/10

識別記号

庁内整理番号

8722-4K  
8722-4K

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月22日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 弁金属の陽極酸化前処理方法

⑮ 特 願 昭61-297103

⑯ 出 願 昭61(1986)12月12日

⑰ 発 明 者 山 口 英 俊 兵庫県神戸市灘区土山町8-5-538  
 ⑱ 発 明 者 佐 藤 広 士 兵庫県神戸市東灘区住吉宮町7-3-27-306  
 ⑲ 発 明 者 三 木 賢 二 兵庫県姫路市花影町1-15  
 ⑳ 発 明 者 金 近 孝 二 兵庫県尼崎市東園田8-6-1-508  
 ㉑ 発 明 者 田 辺 誠 兵庫県神戸市灘区浜田町1-2-9  
 ㉒ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号  
 ㉓ 出 願 人 株式会社コベルコ科 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 神鋼興産ビル  
 研 内  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 植木 久一

## 明 記 書

## 1. 発明の名称

弁金属の陽極酸化前処理方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 粗大結晶粒を有する弁金属の陽極酸化前処理方法であって、該弁金属を弗酸：1～10重量%及び硝酸：2～20重量%からなる硝酸弗酸混合水溶液で処理することを特徴とする弁金属の陽極酸化前処理方法。

(2) 粗大結晶粒を有する弁金属の陽極酸化前処理方法であって、該弁金属を希硫酸及び希弗酸で順次処理して結晶粒界を優先的にエッチングし、次いで弗酸：1～10重量%及び硝酸：2～20重量%からなる硝酸弗酸混合水溶液で処理することを特徴とする弁金属の陽極酸化前処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、チタン、タンタル、ジルコニウムあるいはそれらの合金等の弁金属を陽極酸化するに先立って行なわれる前処理方法に関し、詳細に

は、真空焼鈍等によって結晶粒を粗大化させた弁金属を対象とし、酸洗処理液を特定することによって、陽極酸化時の着色斑の発生を阻止すると共に光沢及び均一性の優れた発色を可能とする陽極酸化前処理方法に関するものである。尚本発明において弁金属とはチタン、ジルコニウム、タンタルあるいはそれらの金属を含む各種合金の如く陽極酸化処理を施すことによって表面に反射光の光学的干渉による発色を呈する酸化物薄膜を形成する金属を総称するが、以下チタンを代表例として説明を進める。

〔従来の技術〕

チタンは非常に優れた耐蝕性を有しているところから、腐食環境の厳しい地域の建築材料として注目されている。また最近では、真空焼鈍等により結晶粒の粗大化されたチタンを陽極酸化すると光学的干渉による美麗な発色を呈し且つその着色被膜は変・退色等を殆んど生じないという特性が確認されて以来、建築物の屋根やカーテンウォール、サイン(看板、案内板、表札等)等はもとよ

り屋内インテリアBest Available Copyネクタイピン、カフスボタン、ブローチ、ネックレス等)等への用途拡大も試みられている。即ち、たとえば特公昭53-23773号公報にも開示されている様に、チタンを真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で900~1300℃程度に加熱した後徐冷して結晶粒を0.1~10mm程度に粗大化せしめ、これを陽極酸化すると、チタン表面はその酸化物特有の光学的屈折率に由来する光干渉によって発色する。その色相は酸化物の膜厚によって様々に変えることができるばかりでなく、当該酸化物被膜は非常に強固且つ安定で変・退色を起こさないところから、審美性の要求されるアクセサリやインテリア等にも巾広く活用し得るものと考えられる。

#### [発明が解決しようとする問題点]

しかしながら真空焼鈍等に付したチタン板をそのまま陽極酸化しても均一且つ美麗な着色が発現される訳ではなく、実際には酸化物被膜の不均一さ等によって着色斑が発生して審美性が損なわれ

該弁金属を弗酸:1~10重量%及び硝酸:2~20重量%からなる硝弗酸混合水溶液で処理するところに要旨を有するものである。また第2発明は、上記硝弗酸混合水溶液による前処理に先立って、粗大結晶粒を有する該弁金属を希硫酸及び希弗酸で順次処理し、結晶粒界を予め優先的にエッチング処理しておくところに要旨を有するものである。

#### [作用]

陽極酸化前処理としての酸洗がある程度有効であることは前述の如く周知である。しかしながら通常実施されている酸洗は焼鈍工程等でチタン表面に付着した異物を除去し清浄化するところに主眼が置かれており、現にそれ以上の効果を期待して酸洗液組成まで追求した例は存在しない。

本発明者らはこの点に着目し、チタンが耐酸性においても非常に優れたものであることを考慮すると酸洗液の種類や濃度、酸洗手順等を変えることにより前処理効果に何らかの新しい影響が現れるのではないかと考え、多くの実験を重ねた。

たり、あるいは陽極酸化処理を50ボルト以上の高電圧で行なうと酸化被膜の成長が起こらず、厚膜化を必要とする紫、青、緑、桃色等の発色が困難となり、高レベルの審美性が要求されるアクセサリ等として実用化されるまでには至っていない。こうした難点を改善するため熱処理後弗酸等で酸洗を行なった後陽極酸化を行なう方法も試みられている様であるが、若干の改善効果は得られているものの装飾感を十分に満足させるまでには至っていない。

本発明はこうした状況に着目してなされたものであって、その目的は、着色斑がなく均一且つ多彩で鮮明な発色を実現することのできる様な陽極酸化前処理法を開発し、審美性の優れた着色弁金属を得ることのできる技術を提供しようとするものである。

#### [問題点を解決するための手段]

上記の目的を達成することのできた本発明処理法は2つの手段を包含し、第1発明は粗大結晶粒を有する弁金属の陽極酸化前処理方法であって、

その結果、酸洗液として特定濃度の弗酸と硝酸の混合水溶液を使用すれば、従来の酸洗例では得ることのできなかった特異な前処理効果が発揮され、その後の陽極酸化により均一且つ多彩で着色斑がなくしかも光沢の優れた発色が可能となることを知った。そしてこうした酸洗効果を発揮させるためには、酸洗液として弗酸:1~10重量%と硝酸:2~20重量%よりなる硝弗酸水溶液を使用しなければならず、その他の混酸を用いた場合はもとより上記濃度範囲を外れる硝弗酸水溶液を使用した場合でも、目的にかなう前処理効果を得ることはできなかった。

即ち弗酸の濃度が1重量%未満あるいは硝酸の濃度が2重量%未満では、陽極酸化時の酸化被膜の成長速度を十分に高めることができず、厚膜化による多色化が困難となって実質的に単色のものしか得られないばかりでなく、光沢のある着色被膜が得られない。また弗酸の濃度が10重量%を超えあるいは硝酸の濃度が20重量%を超えると、チタン表面の結晶が荒れて陽極酸化被膜の光

沢が低下傾向を示すBest Available Gop満足はいく  
審美性が得られなくなる。しかし上記濃度範囲、  
より好ましくは弗酸：3～5重量%、硝酸：6～  
9重量%の硝酸弗酸混合水溶液を用いて前処理を行  
なうと、陽極酸化工程で電圧等を変えることにより  
酸化物被膜の厚さを任意にコントロールすること  
ができ、着色斑がなく多彩、均一でしかも光沢  
の良好な着色被膜を得ることができる。

この様に前処理液の種類や濃度によって陽極酸  
化前処理効果に顕著な差異が現われる理由は未解  
明であるが、弗酸の侵食作用と硝酸の酸化作用が  
特定濃度範囲の下で適度にしかも相剋的に好影響  
をもたらす、結晶粒の粗大化されたチタン表面に  
陽極酸化に適した平滑性と表面活性を与えたため  
と推定される。

尚上記硝酸弗酸混合水溶液を用いた前処理の条件  
は特に限定されないが、温度が40℃を超えると  
酸による侵食反応が激しくなって着色斑の原因と  
なることがあるので、通常は40℃以下、好まし  
くは室温付近で行なわれる。また前処理の時間は

液を所定時間散布する方法を採用することも可能  
である。ここで注意しなければならないのは、ま  
ず希硫酸水溶液で処理した後希弗酸処理を行なわ  
なければならない点であり、今一つは高濃度の酸  
水溶液を用いてはならない点である。即ち前者の  
点については、希硫酸処理後の希弗酸処理は硫酸  
酸洗時に生成してチタン表面に付着したスマット  
(酸洗生成物)を速やかに除去すること(デスマ  
ット)を目的とするものであり、希硫酸処理前  
に希弗酸処理をすることは全く意味がない。また  
後者の点については、硫酸濃度が高過ぎる場合硫  
化物由来の上記と同様の問題が生じ、また弗酸濃  
度が高過ぎる場合は結晶粒界のみならず結晶粒表  
面までも部分的に侵食を受け、結晶表面が荒れて  
陽極酸化被膜の光沢低下を招来する傾向が出てく  
る。

以上、予備処理を含めた陽極酸化前処理法につ  
いて本発明の特徴的構成を説明したが、本発明は  
あくまでも前処理技術として位置付けられるもの  
であって、その前に行なわれる結晶粒粗大化処理

硝酸弗酸混合水溶液の濃度等に応じて適当に決めれ  
ばよいが、通常は10秒～5分間程度、より一般  
的なのは30～60秒間である。

本発明は上記硝酸弗酸混合水溶液による処理でそ  
の目的を達成することができるが、この処理に先  
立って更に希硫酸及び希弗酸による予備処理を行  
ないチタン表面の結晶粒界を優先的にエッチング  
処理しておけば、陽極酸化工程でコントラストの  
鮮明な結晶模様を有する着色被膜を得ることがで  
き、審美性及び装飾性を一層高いものとするこ  
とができる。

即ちこの予備処理工程は、粗大化された結晶粒  
の粒界に存在する微量不純物を優先的に溶出せし  
めて結晶粒界を鮮明にし、次工程の前処理で結晶  
粒表面をより均一にする役割りを果たすものであ  
り、好ましくはまず20～98重量%濃度の希硫  
酸水溶液を用い50～200℃程度で10～60  
分間浸漬処理した後、引き続き約2～45重量%  
濃度の希弗酸水溶液に30～60秒間浸漬する方  
法が採用される。上記浸漬処理に代えて各酸水溶

及び前処理後に行なわれる陽極酸化処理の各条件  
には一切制限がなく、公知の条件乃至方法あるい  
はそれらの改善技術をそのまま適用することがで  
きる。

#### [実施例]

##### 実施例1

70×150×0.6 (mm)のチタン板を真空中  
( $5.0 \times 10^{-5}$  torr) 1200℃で60分間加熱  
処理して結晶粒を粗大化(平均粒径: 3  $\mu$ m)  
した。このチタン板を3重量% HF—7重量%  
HNO<sub>3</sub>の硝酸弗酸混合水溶液を用い常温(25  
℃)で30秒間洗浄した。

水洗後該処理済みチタン板を、ステンレス鋼板  
を対極とし1容量%のりん酸水溶液中、65Vの  
電圧で2分間陽極酸化を行なったところ、チタン  
板表面は着色斑のない均一な紫色に着色した。

##### 実施例2

上記実施例1と同様にして得た結晶粒粗大化チ  
タン板を用い、まず40重量% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液  
中で30分間煮沸処理した後、15重量% HF水

第 1 表

| 符 号 | 前 処 理 液       |                              | 着 色 状 況             |
|-----|---------------|------------------------------|---------------------|
|     | HF濃度<br>(重量%) | HNO <sub>3</sub> 濃度<br>(重量%) |                     |
| A   | —             | —                            | 全面着色斑               |
| B   | 0.5           | 7                            | 単 色                 |
| C   | 1.5           | 7                            | 良 好                 |
| D   | 8             | 7                            | 〃                   |
| E   | 12            | 7                            | 表面の結晶荒れあり<br>(光沢不足) |
| F   | 3             | 1                            | 着色されず               |
| G   | 3             | 3                            | 良 好                 |
| H   | 3             | 18                           | 〃                   |
| I   | 3             | 25                           | 表面の結晶荒れあり<br>(光沢不足) |

注)

A : 未処理

単色: 被膜の膜厚不足により緑色単一色を呈する。

装飾品用として好まれる着色チタン板は、陽極酸化電圧85Vで着色した場合ベース色である緑色結晶中に若干量の桃色結晶が混在して多色を呈するものであり、緑色単一のものは装飾性に劣るものとされている。

且つ鮮明にすると共に着色斑を殆んど無くすることができ、審美性及び装飾性の優れた弁金属着色製品を提供し得ることになった。

出願人 株式会社神戸製鋼所

出願人 株式会社コベルコ科研

代理人 弁理士 植 木 久



溶液(25℃)中で30秒間浸漬した。この処理によりチタン板表面の結晶粒界は優先的エッチングを受け、結晶粒が浮き上がって見えた。

この予備処理チタン板を使用し、硝酸及び弗酸の各濃度を色々変えた硝弗酸混合水溶液を用いて前処理を行ない(25℃で30秒間浸漬)、各前処理物につきチタン板を対極とし1容量%のりん酸水溶液中、85Vの電圧で陽極酸化を行なった。

得られた各チタン板の状況を第1表に一括して示す。

(以下余



## 比較例

上記実施例1と同様にして得た結晶粒粗大化チタン板を用い、40重量% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 15重量% HF混合水溶液中で80℃で30分間処理した。

この前処理ではチタン表面全体が腐食されるため、結晶粒が浮き上がって見えない。また、その後3重量% HF - 7重量% HNO<sub>3</sub>の硝弗酸混合水溶液を用い、15℃で30秒間処理した。次いでイオン交換水を用いて洗浄した後、チタン板を対極として80Vの電圧で2分間陽極酸化を行なったところ、チタン表面は緑色に着色したが、結晶粒子間の境界が明瞭でないため立体感が得られなかった。

## [発明の効果]

本発明は以上の様に構成されており、特定濃度の硝弗酸混合液を用いた前処理を施すことにより、あるいはこの前処理に加えて希硫酸及び希弗酸を用いた予備処理を行なうことによって、陽極酸化によって生ずる酸化物被膜由来の発色を均一